

Wolfgang Pluschkell  
 Estel Hüttenwerke Dortmund AG

## Partialdruckwirkungen bei der Blasstahlerzeugung

In der EWG wurden 1979 rd. 141 Mio t Rohstahl erzeugt; der Anteil des LD-Verfahrens betrug rd. 90 Mio t, der Anteil des OBM-Verfahrens rd. 10 Mio t. Mit der Stilllegung der SM-Stahlkapazität dürfte der prozentuale Anteil der pneumatischen Stahlerzeugungsverfahren an der Gesamtproduktion auf 75 % ansteigen.

Für die Blasstahlprozesse stehen als Sauerstoffträger folgende Gase großtechnisch zur Verfügung: Luft, Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid. In dieser Arbeit soll die Wirkung dieser Komponenten auf den Verfahrensablauf und das metallurgische Ergebnis untersucht werden. Mit zu berücksichtigen sind auch die Nebenwirkungen von Stickstoff und Wasserstoff. Es wird sich zeigen, daß historische Verfahren noch in den neuesten Verfahrensentwicklungen nachwirken.

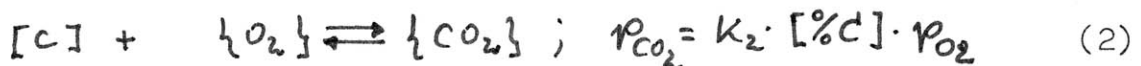
### 1. Gleichgewichtslage von Frischreaktionen

Zwischen Frischgas und Konverterschmelze bestehen weder Gleichgewichte noch gleichgewichtsnähe Zustände. Demgegenüber kann jedoch das Prozeßgas eine Zusammensetzung aufweisen, die dem momentanen thermodynamischen Zustand der Metallschmelze recht genau entspricht. Die Annäherung an diesen Grenzzustand wird unterstützt durch hohe Umsetzungsgeschwindigkeit zwischen Frischgas und Schmelze, durch intensive Durchmischung der dichten Phase und durch Begrenzung des Frischgas-Volumenstromes. Im folgenden wird unter diesen Gesichtspunkten allein die Oxidation des Kohlenstoffs näher betrachtet, weil nur diese Reaktion ein Prozeßabgas liefert.

Bei der Oxidation von gelöstem Kohlenstoff mit Sauerstoff entstehen die Komponenten CO und CO<sub>2</sub> nach



und



Für das Abgas gilt dann:

$$P_{ges} = p_{CO} + p_{CO_2} + p_{O_2} = (K_1 \cdot p_{O_2}^{1/2} + K_2 \cdot p_{O_2}) \cdot [\%C] + p_{O_2}$$

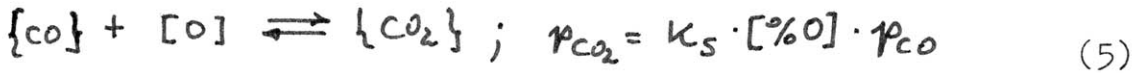
Bei 1 600 °C ist  $K_1 = 1,3 \cdot 10^6$  und  $K_2 = 2,9 \cdot 10^9$ , so daß  $P_{ges} \approx (p_{CO} + p_{CO_2})$  solange  $[\%C] > 0,001 \%$  erfüllt ist 1). Das  $P_{ges}$  Abgas besteht also bei eingestelltem Gleichgewicht aus CO mit kleinen Anteilen an CO<sub>2</sub>. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt steigt nach

$$\text{Vol\% CO}_2 = \frac{K_2}{K_1^2} \cdot \frac{(P_{ges} - p_{CO_2})^2}{[\%C] \cdot P_{ges}} \cdot 100 \quad (3)$$

...

an mit fallendem Kohlenstoffgehalt der Schmelze und steigendem Gesamtdruck.

Für die Beschreibung der Lösung von Sauerstoff in der Schmelze sind ebenfalls zwei Teilreaktionen zu berücksichtigen <sup>2)</sup>:



Bekannte thermodynamische Daten liefern  $K_4 = 494$  und  $K_5 = 0,85$  für 1 600 °C. Aus den Gleichungen (4) und (5) folgt

$$[\%C] \cdot [\%O] = \frac{p_{ges}}{K_4 (1 + K_5 \cdot [\%O])} \quad (6)$$

Mit steigendem Gesamtdruck steigt das  $[\%C] \cdot [\%O]$  -Produkt an, die Sauerstofflöslichkeit nimmt zu. Bei kleinen Sauerstoffgehalten, d. h. also bei großem Kohlenstoffgehalt, geht Gl. (6) in

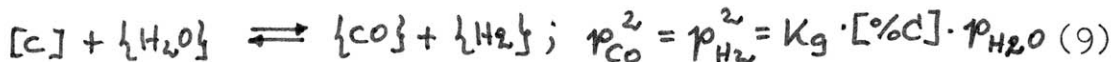
$$[\%C] \cdot [\%O] = p_{ges} / K_4 \quad (7)$$

über. Die Beziehung (6) ist als "Vacher-Hamilton"-Gleichgewicht bekannt. Bild 1 zeigt die Ergebnisse von Berechnungen aufgrund der Gleichungen (3) und (6).

Bei Verwendung von  $CO_2$  als Frischgas lautet die Oxidationsreaktion



Im Gleichgewichtsfall weist das Abgas dieselbe Zusammensetzung wie beim Frischen mit Sauerstoff auf; seine Menge ist jedoch doppelt so groß. Bei Umsetzung von gelöstem Kohlenstoff mit Wasserdampf nach



besteht das Abgas je zur Hälfte aus CO und  $H_2$ . Die Sauerstoffgehalte der Schmelze sind nur halb so groß wie beim Frischen mit  $O_2$  oder  $CO_2$  unter identischen Bedingungen. Bei 1 600 °C ist  $K_9 = 137$ .

## 2. Energieumsatz

Die pneumatischen Stahlerzeugungsverfahren sind autotherme Prozesse. Als Folge der heute üblichen Roheisensorten mit niedrigen Gehalten an Phosphor und Silizium liefert die Oxidation des Kohlenstoffs knapp 70 % des Wärmehaushalts der Sauerstoffverfahren. Bezogen auf die Oxidation von 1 kg gelöstem Kohlenstoff zu CO berechnet man für den zugehörigen Energieumsatz das in Bild 2 dargestellte Diagramm. Es führt zu folgenden Schlußfolgerungen:

- Bei der Oxidation von 1 kg gelöstem Kohlenstoff mit reinem Sauerstoff zu CO entsteht ein Wärmeüberschuß von 9,4 MJ. Die Sauerstoffverfahren sind deshalb durch einen hohen Schrottsatz ge-

kennzeichnet. Bei einem Produktionsprogramm mit Abstichtemperaturen um 1 600 °C gelten etwa folgende Richtwerte: LD-Verfahren 310, OBM-Verfahren 270 kg Schrott je t Rohstahl.

- Die Oxidation zu CO<sub>2</sub> würde einen Wärmeüberschuß von 30,3 MJ je kg Kohlenstoff liefern. Um diese hohe Energiereserve zu nutzen, zielen neue Verfahrensentwicklungen darauf ab, den CO<sub>2</sub>-Gehalt im Abgas zu erhöhen (Abschnitt 5).
- Aufschlußreich ist die Einordnung des Windfrischverfahrens: Während bei 1 300 °C noch ein deutlicher Wärmeüberschuß vorhanden ist, trägt die Kohlenstoffoxidation bei 1 600 °C nicht mehr zur Temperaturerhöhung bei. Wärmelieferant sind in diesem Prozeßstadium die Oxidation des Phosphors und die Verschlackung von Eisen.
- Die Frischmittel H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> bewirken wegen der endothermen Spaltungsreaktion eine starke Kühlung der Schmelze. Der Wärmehaushalt ist ausgeglichen bei 43 % O<sub>2</sub>/57 % H<sub>2</sub>O und bei 50 % O<sub>2</sub>/50 % CO<sub>2</sub>. Die in den fünfziger Jahren mit O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-oder O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Frischgas betriebenen Thomaskonverter wurden deshalb mit Mischverhältnissen im Bereich von 1:1 bis 1,2:1 gefahren 3,4).

Die Abgasmenge ist nach Bild 3 bei Einsatz von Sauerstoff/Inertgas-Gemischen am größten, bei Verwendung von reinem Sauerstoff am kleinsten. Die sensible Wärme des Abgases wird nach heutigem Stand der Technik zum Teil in Abhitzekesseln genutzt, der Rest wird vor der Entstaubungsanlage durch Verdampfung eingedüsten Wassers abgebaut. Von besonderer Bedeutung für die nachfolgenden Ausführungen ist die in einem Nm<sup>3</sup> Abgas chemisch gebundene Energie. Nach Bild 4 beträgt dieser Wert beim Frischen mit O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> ziemlich einheitlich rd. 12,5 MJ Nm<sup>-3</sup>. Die heute noch übliche Abfackelung des Konverterabgases stellt eine Energieverschwendung dar, die jedoch häufig durch fehlende Einsatzmöglichkeiten von OG-Gas erzwungen wird.

### 3. Anmerkungen zur Leistungsgrenze der pneumatischen Stahl- erzeugungsverfahren

Laboruntersuchungen von Breuer<sup>5)</sup> und Goto<sup>6)</sup> haben ergeben, daß kohlenstoffhaltige Schmelzen ein nahezu unbegrenztes Schluckvermögen für Sauerstoff besitzen. Die betriebstechnische Erfahrung zeigt denn auch, daß die Prozeßdauer der pneumatischen Frischverfahren dem Sauerstoffdurchsatz umgekehrt proportional ist. Beim LD-Verfahren ist die Grenze dadurch gezogen, daß die schäumende Schlacke aus dem Konverter läuft. Eine Auswertung von LD-Konverter-Baudaten führte zu dem in Bild 5 wiedergegebenen Ergebnis<sup>7)</sup>. Bezogen auf den Betriebszustand beträgt die kürzest mögliche Verweildauer des Abgases im Konverter rd. 1,2 Sekunden; bei größerem Gasdurchsatz setzt Übersäumen ein. Das maximal mögliche Sauerstoffangebot beim LD-Verfahren ist infolgedessen durch die Faustformel gegeben

$$\dot{V}_g (\text{Nm}^3 \text{O}_2 \text{ s}^{-1}) \leq \frac{V_K - V_{St} - V_{Schl}}{10} \quad (10)$$

(V<sub>K</sub>: Konvertervolumen, V<sub>St</sub>: Schmelzenvolumen, V<sub>Schl</sub>: Schlacken-

volumen, jeweils in  $\text{m}^3$ ). Im Anlagenbau ist die Tendenz zu beobachten, das spezifische Konvertervolumen von rd.  $0,8 \text{ m}^3 \text{t}^{-1}$  auf rd.  $1,0 \text{ m}^3 \text{t}^{-1}$  zu erhöhen. Entwicklungen in Japan haben zum Ziel, den Konverter mit möglichst geringer Schlackenmenge als reinen Entkohlungsreaktor zu betreiben<sup>8)</sup>. Beide Maßnahmen ermöglichen größere Sauerstoffdurchsätze und erhöhen damit die Produktionsleistung.

Beim OBM-Verfahren ist ein größerer Sauerstoffdurchsatz möglich als beim LD-Verfahren. Die Ursache scheint darin zu liegen, daß beim Durchblasverfahren Schaumslaggen nur gegen Prozeßende auftreten und eine unkontrollierte CO-Entwicklung in der blasen-durchströmten Schmelze kaum eintreten kann. Der höchste Sauerstoffdurchsatz wurde beim  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verfahren mit  $8 \text{ Nm}^3 \text{t}^{-1} \text{min}^{-1}$  in einem 60 t-Thomaskonverter erreicht<sup>3)</sup>.

Bei sehr kurzen Blasezeiten können andere geschwindigkeitsbegrenzende Faktoren wirksam werden: Schrottauflösung, Schlackenbildung, Abhitzekesselbelastung. Weiter ist zu berücksichtigen, daß die Produktionsleistung wesentlich auch von den Nebenzeiten abhängt, so daß das Transportproblem in die Betrachtungen mit einbezogen werden muß. Mit reinen Schmelzleistungen bis zu  $1\,000 \text{ t h}^{-1}$  gehören die pneumatischen Stahlerzeugungsverfahren zu den leistungsfähigsten exothermen Reaktoren der Chemie-Technik.

#### 4. Ausgewählte Prozeßergebnisse des LD- und OBM-Verfahrens im Vergleich

Beim LD-Verfahren liefert der Aufblasfreistrahler Sauerstoff direkt an die Schmelze oder indirekt über die eisenoxidreiche Schlacke. Die Aufteilung des Sauerstoffstromes auf die beiden Wege ist in Grenzen steuerbar ("hartes" und "weiches" Aufblasen). Beim OBM-Verfahren dagegen wird Sauerstoff nur unmittelbar aus der Strahlströmung auf die Schmelze übertragen. Die OBM-Schlacken sind über lange Prozeßzeiten trocken, ihr Eisengehalt bei vergleichbaren Prozeßstadien wesentlich geringer. Im Anschluß an die Gleichgewichtsberechnungen von Abschnitt 1 zeigt Bild 6 Meßwerte für die Kohlenstoff/Sauerstoff-Kopplung in der Schmelze<sup>9)</sup>: Beim LD-Verfahren sind die Sauerstoffgehalte mehr als doppelt so groß wie beim OBM-Verfahren; die Endkohlenstoffgehalte sind im OBM-Konverter kleiner als im LD-Konverter. Bei der Beurteilung der Meßergebnisse ist zu berücksichtigen, daß der OBM-Konverter in Liegezeiten mit Inertgas gespült wird unter Abbau von Kohlenstoff und Sauerstoff. Das höhere Oxidationspotential beim LD-Verfahren macht sich außerdem bemerkbar in kleineren Mangan-Endgehalten. Bei Injektion von Feinkalk durch die Bodendüsen liefert das OBM-Verfahren kleinere Phosphor-Endwerte als das LD-Verfahren. Im Vergleich zum OBM-Verfahren weist das LD-Verfahren deutliche Nachteile in den Prozeßergebnissen auf: geringeres Ausbringen, größerer Verbrauch an Desoxidationsmitteln, längere Prozeßdauer, höherer Staubaufall. Als Vorteile für das LD-Verfahren sind anzuführen: etwas größerer Schrottsatz, geringere Probleme mit Wasserstoff.

#### 5. Entwicklung der Hybridverfahren

Das ungünstige Abschneiden des LD-Verfahrens in den metallurgischen Ergebnissen ist im wesentlichen auf die unzureichende Durch-



mischung der Metallschmelze zurückzuführen. Seit etwa 1975 werden Versuche in technischem Maßstab durchgeführt, um durch zusätzliche Injektion von Rührgas durch Bodenspülsteine oder Bodendüsen die Metallurgie des LD-Verfahrens zu verbessern. Einen Überblick über die zahlreichen Varianten der Hybridverfahren soll Tafel 1 vermitteln <sup>10)</sup>. (Anmerkung: das KMS- und das LD-CD-Verfahren sind keine Hybridverfahren). Die eingestellten Bodengasströme sind sehr unterschiedlich; als Mittelwert kann  $0,1 \text{ Nm}^3 \text{ t}^{-1} \text{ min}^{-1}$  angegeben werden, als Maximalwert  $0,8 \text{ Nm}^3 \text{ t}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Die Bodenspültechnik hat in der Tat zu Ergebnissen geführt, die denen des OBM-Verfahrens vergleichbar sind, wie aus Bild 7 am Beispiel der Eisengehalte in der Schlacke hervorgeht <sup>11)</sup>. Die Spülgasinjektion bewirkt darüber hinaus einen ruhigeren Blasverlauf, so daß der Sauerstoffdurchsatz auf  $6 \text{ Nm}^3 \text{ t}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ohne Auswurfgefahr erhöht werden kann <sup>12)</sup>.

## 6. Konverterabgas, Konvertergasnutzung, Schrottsatzerhöhung

Die Zusammensetzung des Abgases beim Thomasverfahren und seinen Abwandlungen geht aus Bild 8 hervor <sup>13)</sup>. Mit der Entwicklung des  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verfahrens <sup>3)</sup> war zwischenzeitlich ein großer Fortschritt erreicht worden: Minimale Blasdauer, energiereiches Abgas, geringe Staubentwicklung, niedrigste Stickstoffgehalte in der Schmelze. Sieger im Wettbewerb wurde jedoch das LD-Verfahren wegen seiner wesentlich größeren Energiestromdichte im Konverter selbst (s. Abschnitt 2). Beim LD-Verfahren ist der  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Abgas in allen Prozeßstadien größer als beim OBM-Verfahren; hierin liegt die Ursache für den größeren Schrottsatz beim Sauerstoffaufblas-Verfahren.

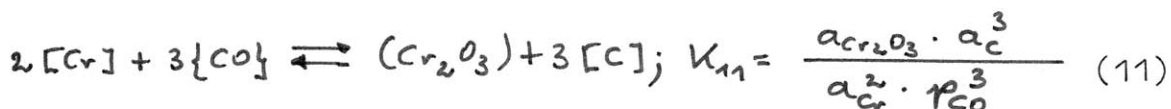
Zur weitgehend verbrennungslosen Sammlung und Nutzung des energiereichen Konverterabgases wurde in Japan und in Europa Anfang der 60er Jahre das OG-System entwickelt (Oxygen converter gas recovery process) <sup>14,15)</sup>. Bild 9 zeigt die Wärmebilanz für das OG-System des Oita Stahlwerks in Japan <sup>16)</sup>. Es handelt sich dabei um den letzten Stand der Technik mit nahezu optimalen Kennwerten. In der BRD werden erst 1982 OG-Systeme in Betrieb genommen (Rheinhausen <sup>17)</sup> und Völklingen <sup>18)</sup>).

Ein wichtiges Ziel der gegenwärtigen Verfahrensentwicklung besteht in der Erhöhung des Schrottsatzes. Als Möglichkeiten sind in Betracht zu ziehen: Einsatz fossiler Zusatzbrennstoffe, Nachverbrennung von CO zu  $\text{CO}_2$  im Konverter, Vorwärmung des Einsatzschrottes. Eine vollständige Nachverbrennung ist im Oberhausen-Rotor <sup>19)</sup> und eine teilweise Nachverbrennung im Kaldo-Rotor <sup>20)</sup> gelungen. Bei diesen Verfahren liegt der leistungsbegrenzende Prozeßschritt in der Wärmeleitfähigkeit der Feuerfestzustellung. Entwicklungen bei der Maxhütte haben ergeben, daß der Schrottsatz im OBM-Konverter von 250 auf 450 kg je t Rohstahl erhöht werden kann durch folgende Maßnahmen: Einblasen von 37 kg Kohlenstoff je t durch den Boden, Erhöhung des Sauerstoffangebots um  $42 \text{ Nm}^3$  je t, rd. 40 % des Gesamtsauerstoffbedarfes durch Hüttdüsen zur Nachverbrennung des Konvertergases <sup>21)</sup>. Bei Betrieb eines 60 t-OBM-Konverters als Gaserzeuger konnten im Großversuch 18 t Kohle  $\text{h}^{-1}$  vergast und  $45\,000 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  Abgas erzeugt werden <sup>22)</sup>. Unter dem Verfahrensaspekt "Gaserzeuger" kann die Zumischung von  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}_2$  zur Temperaturregelung interessant werden. Entwick-

lungsarbeiten bei Krupp führten zu dem in Bild 10 wiedergegebenen Verfahrensschema eines kombinierten Einschmelz- und Ver- gasungsreaktors <sup>23)</sup>.

## 7. AOD-Verfahren

Bei der Erschmelzung von Stählen mit hohen Chromgehalten besteht das metallurgische Problem darin, eine weitgehende Chrom-Verschlackung in der Frischphase bei Zielgehalten von weniger als 0,03 % Kohlenstoff zu vermeiden. Nach Gleichgewichtsuntersuchungen von Richardson und Dennis <sup>24)</sup> ist dieses Ziel entweder durch eine Schmelzenführung bei extrem hoher Temperatur oder durch eine Herabsetzung des CO-Partialdruckes im Abgas zu erreichen. In Bild 11 sind die Gleichgewichtszustände der Reaktion



dargestellt. Mit der Nebenbedingung  $a_{Cr_2O_3} = 1$  erhält man

$$a_C = K_{11}^{1/3} \cdot a_{Cr}^{2/3} \cdot p_{CO}, \quad (12)$$

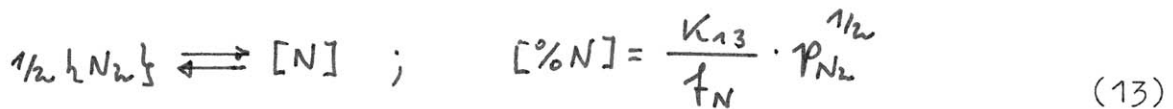
wonach der Kohlenstoffgehalt linear vom CO-Partialdruck abhängt.

Auf dieser Grundlage haben die beiden Firmen Union Carbide und Joslyn Stainless Steel das zweistufige AOD-Verfahren entwickelt (Argon oxygen decarburization). Danach wird die in Elektrolichtbogen-Öfen vorgeschmolzene Cr/Ni-Legierung in einem Konverter mit Bodendüsen durch Injektion von O<sub>2</sub>/Ar-Gemischen abnehmenden Sauerstoffgehaltes auf Kohlenstoffgehalte um 0,03 % gefrischt. Durch Spülen allein mit Argon werden Kohlenstoffgehalte um 0,01 % erreicht; außerdem tritt eine weitgehende Entschwefelung ein. Hier sind Zielvorstellungen bei der Entwicklung der Hybrid-Verfahren vorweg genommen. Bild 12 zeigt einen Vergleich Lichtbogenofen-/AOD-Verfahren <sup>25)</sup>. 1972 wurde der erste AOD-Konverter in der BRD in Bochum bei Krupp in Betrieb genommen <sup>26)</sup>. Zur Zeit wird das Verfahren weiterentwickelt unter Ausnutzung des metallurgischen Spielraumes in der Vorfrischphase (> 0,3 % C): Aufblasen von Sauerstoff mit einer LD-Lanze <sup>27)</sup>, Zugabe von NiO-Sinter <sup>27)</sup>, Ersatz von Argon durch Stickstoff <sup>28)</sup>. Die letzte Entwicklung führt zum Thomas-Verfahren zurück. Die Zumischung von Stickstoff zum Frischgas wird allerdings begrenzt durch die hohe Stickstofflöslichkeit chromhaltiger Schmelzen <sup>28)</sup>.

## 8. Stickstoff und Wasserstoff

Stickstoff verursacht die Alterungsversprödung von Stahl. Mit der Ablösung des Thomasverfahrens durch das LD- und OBM-Verfahren schien das Problem gelöst. Für die Einstellung von Stickstoffgehalten unter 30 ppm im Endprodukt sind jedoch auch heute noch aufwendige Maßnahmen beim Abstich und beim Vergießen notwendig.

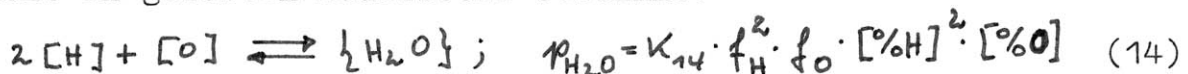
Die Lösung von Stickstoff in Eisenschmelzen folgt dem Sievert'schen Quadratwurzelgesetz:



Für gefrischte Stahlschmelzen ist der Aktivitätskoeffizient  $f_N$  nahe gleich eins, für Roheisen rd. 2, für chromhaltige Schmelzen dagegen wesentlich kleiner als eins <sup>29)</sup>. Die Gleichgewichtslage der obigen Umsetzung ist in Bild 13 in Abhängigkeit vom Partialdruck und von der Temperatur dargestellt. Der Temperatureinfluß ist entgegen üblicher Einschätzung vernachlässigbar gering. Der Stickstoffgehalt im Blassauerstoff liegt heute unter 0,1 %, so daß als Bezugslinie für die prozeßtechnischen Ergebnisse die Gleichgewichtslinie für 0,001 bar herangezogen werden kann. Niedrigste Stickstoffgehalte sind beim LD-Verfahren durch weitgehenden Ersatz von Kühlschrott durch Erz zu erreichen. Dabei scheint die Schäumdauer der Schlacke einen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis auszuüben, wie aus Bild 14 hervorgeht <sup>30)</sup>. Jedes Nachblasen führt zu einem Anstieg im Stickstoffgehalt. Beim OBM-Verfahren muß das Mantelgas frei von Stickstoff sein, um dem LD-Verfahren vergleichbar niedrige Werte zu erzielen. Andererseits können Stahlschmelzen durch Zumischen von Stickstoff zum Blassauerstoff gezielt aufgestickt werden.

Wasserstoff ist die Ursache für die Bildung von Flockenrissen bei der Abkühlung von Gußstücken und Halbzeug großer Abmessungen auf Temperaturen unter rd. 250 °C. Als grobe Faustregeln für Wasserstoffobergrenzen gelten maximal 2 ppm für schwere Profile und maximal 1 ppm für große Gußstücke. Als Wasserstoffquellen sind zu berücksichtigen: Feuchte und Hydratwasser von Erz und Kalk, Wasser- und Wasserstoffgehalt von Legierungsstoffen, insbesondere Ferromangan und Kohlenstoff. Die hohen Wasserstoffgehalte in OBM-Schmelzen sind auf die Verwendung von Methan und Propan als Mantelgas zurückzuführen; der Übergang auf CO<sub>2</sub> als Düsenkühlmittel würde eine wesentliche Verbesserung des Verfahrens darstellen.

Die Wasserstofflöslichkeit von Stahlschmelzen wird von ihrem Gehalt an gelöstem Sauerstoff bestimmt:



Die Ergebnisse von Gleichgewichtsberechnungen sind in Bild 15 eingetragen. Die Absenkung des Wasserstoffgehaltes in einem Vakuum-Verfahren ist am wirksamsten bei der Entkohlung unruhigter Stahlschmelzen. Beruhigte Stahlschmelzen neigen beim Vergießen zur Wasserstoffaufnahme infolge des großen Abstandes vom thermodynamischen Gleichgewicht. Untersuchungen über die Wasserstoffbewegung beim Aufblasverfahren <sup>31)</sup> führten zu dem Ergebnis von Bild 16. Das Verhältnis Kohlenstoffabbau zu Wassereinbringen entspricht einer fiktiven Größe für den Kehrwert des wirksamen Wasserdampfpartialdruckes. Beim LD-Verfahren sind Wasserstoffendwerte unter 2 ppm bei Beachtung der aufgezeigten Einflußgrößen erreichbar.

## Schrifttum

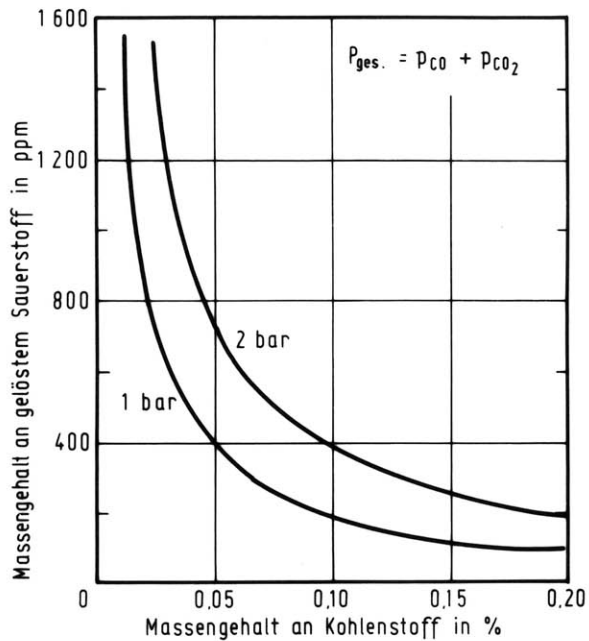
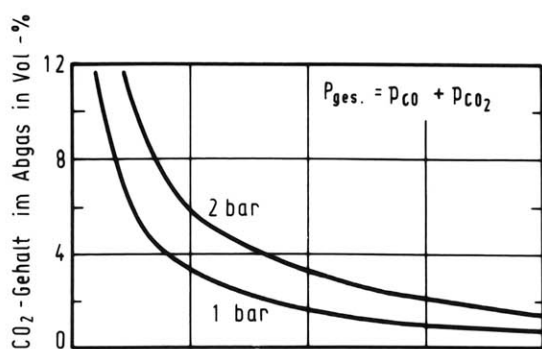
- 1) Die Daten für die thermodynamischen Berechnungen wurden dem Tafelwerk von J. F. Elliott, M. Gleiser u. V. Ramakrishna entnommen: Thermochemistry for Steelmaking, Reading 1963.
- 2) Nilles, P.: Steel & Coal 184 (1962), S. 763/68.
- 3) Neuhaus, H., H. Kosmider u. P.E. Hardt: Stahl u. Eisen 81 (1961), S. 1381/88.
- 4) Mayer, K., H. Knüppel u. H.J. Därmann: Stahl u. Eisen 72 (1952) S. 1409/18.
- 5) Breuer, G., G. Trömel u. H.-J. Engell: Archiv Eisenhüttenwes. 39 (1968) S. 553/57.
- 6) Goto, K., M. Kawakami u. M. Someno: Trans. Met. Soc. AIME 245 (1969) S. 293/301.
- 7) Kreyger, P.J.: Stahl u. Eisen 96 (1976) S. 957/60.
- 8) Emi, T.: Stahl u. Eisen 100 (1980) S. 998/1011.
- 9) Nilles, P., P. Dauby u. J. Claes: CRM-Rep. 197 (1978) S. 60/72.
- 10) Lange, K.W.: Stahl u. Eisen 101 (1981) S. 90/96.
- 11) Kitamura M., T. Soezima, S. Ito, H. Matsui u. T. Hayashi: Trans. Iron Steel Inst. Jap. 21 (1981) S. B 67.
- 12) Denier, G., J.-C. Grosjean, M. LeMaire, F. Schleimer, R. Henrion u. F. Goedert: Iron & Steelmaker 7 (1980), Nr. 8, S. 5/11.
- 13) Kosmider, H., H. Neuhaus u. H. Kratzenstein: Stahl u. Eisen 74 (1954) S. 1045/54.
- 14) Tanaka, I., T. Kubota, Y. Jyano u. K. Ijichi: Steelmaking Proc. 60 (1977) S. 67/86.
- 15) Berthet, A. u. G. Forestier: Steelmaking Proc. 60 (1977) S. 109/18.
- 16) Nippon Steel News, März 1981.
- 17) Pöttgen, H. G. u. H. Strohschein: Stahl u. Eisen 101 (1981) S. 57/64.
- 18) Rosenstock, H. G., F. Regnitter u. H. Küppersbusch: Eisenhüttentag 1981.
- 19) Graef, W., W. Dick u. L. von Bogdandy: J. Metals 9 (1957) S. 1435/39.
- 20) Kalling, B. u. F. Johansson: Stahl u. Eisen 77 (1957) S. 1308/15. u. S. 1885/87.
- 21) v. Bogdandy, L., K. Brotzmann, H.-G. Faßbinder, E. Fritz u. F. Höfer: Eisenhüttentag 1981.
- 22) Brotzmann, K.: Stahl u. Eisen 100 (1980) S. 543.
- 23) Hartwig, J., D. Neuschütz, D. Radke u. H. F. Seelig: Stahl u. Eisen 100 (1980) S. 535/43.
- 24) Richardson, F. D. u. W. E. Dennis: J. Iron Steel Inst. 175 (1953) S. 257/63 u. S. 264/66.
- 25) Krivsky, W.A.: Met. Trans. 4 (1973) S. 1439/47.
- 26) Gorges, H., H. Graf, H. Lutz, P.-G. Oberhäuser u. H. Mülders: Stahl u. Eisen 96 (1976) S. 1251/58.
- 27) Gorges H., W. Pulvermacher, W. Rubens u. H.-A. Dierstein: Stahl u. Eisen 99 (1979) S. 1310/12 u. S. 1312/14.
- 28) Behrens, K.F., E. Köhler u. K.-D. Unger: Stahl u. Eisen 99 (1979) S. 1302/10.
- 29) Fuwa, T., S. Ban-Ya u. F. Ishii: Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. Phys. Chem. Iron and Steelmaking, Versailles 1978, S. 186/93.
- 30) vom Ende, H. u. W.D. Liestmann: Stahl u. Eisen 86 (1966) S. 1189/1205.
- 31) vom Ende, H. u. W.D. Liestmann: Stahl u. Eisen 85 (1965) S. 117/24.



**Tafel 1. Durch Veröffentlichungen bekannte Verfahren zum kombinierten Blasen**

Werk	Bezeichnung	Erklärung
Klöckner Maxhütte	KMS	OBM + seitliche Düsen im Konverterhut für Nachverbrennung
ARBED/IRSID	LBE	LD, Zweikreislanze + Inertgas durch „poröse“ Steine
CRM/Boel	LD-BC	LD + Intergas durch „poröse“ Steine
CRM/Hainaut-Sambre	LD-HC	LD + O <sub>2</sub> mit Kohlenwasserstoffen durch Düsen
NSC		
Yawata	LD-AB	LD + Inertgas
Yawata und Oita	LD-OB	LD + O <sub>2</sub> durch Boden
Kawasaki		
Chiba und Mizushima	LD-KG	LD + Spülgas durch Boden
Mizushima	K-BOP	OBM + O <sub>2</sub> von oben
Sumitomo Kashima	STB	LD + O <sub>2</sub> oder Spülgas durch Boden
Kobe Steel Kakogawa	–	LD + Ar, N <sub>2</sub> durch Boden 0,025 bis 0,1 m <sup>3</sup> Ar/(t · min)
Amagasaki*)	LD-OTB	LD + O <sub>2</sub> durch Boden
NKK		
Fukuyama	LD-CB	LD + O <sub>2</sub> durch Boden (mit CO <sub>2</sub> )
Ogishima	LD-CD	Rotierende Blaslanze

\*) Nur für Versuchszwecke, Werk ist inzwischen stillgelegt.



$[C]/[O]/\{CO\}/\{CO_2\}$  - Gleichgewichte  
bei 1600 °C

Bild 1

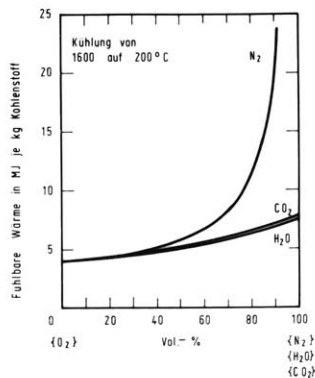
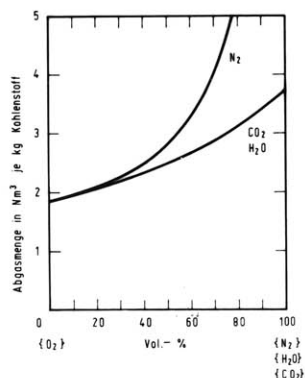
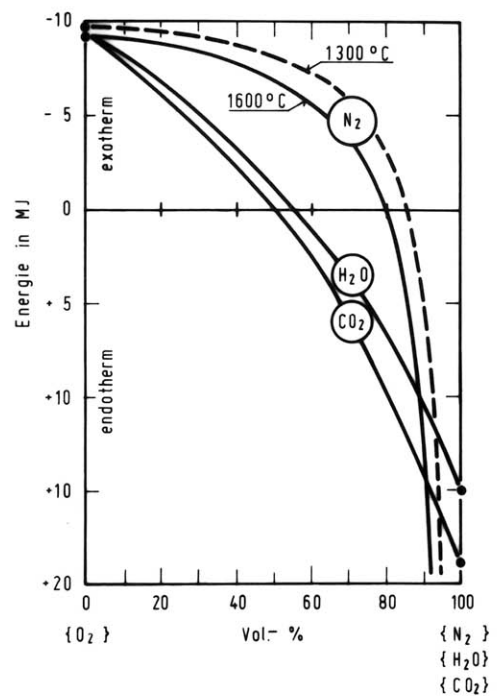


Bild 3

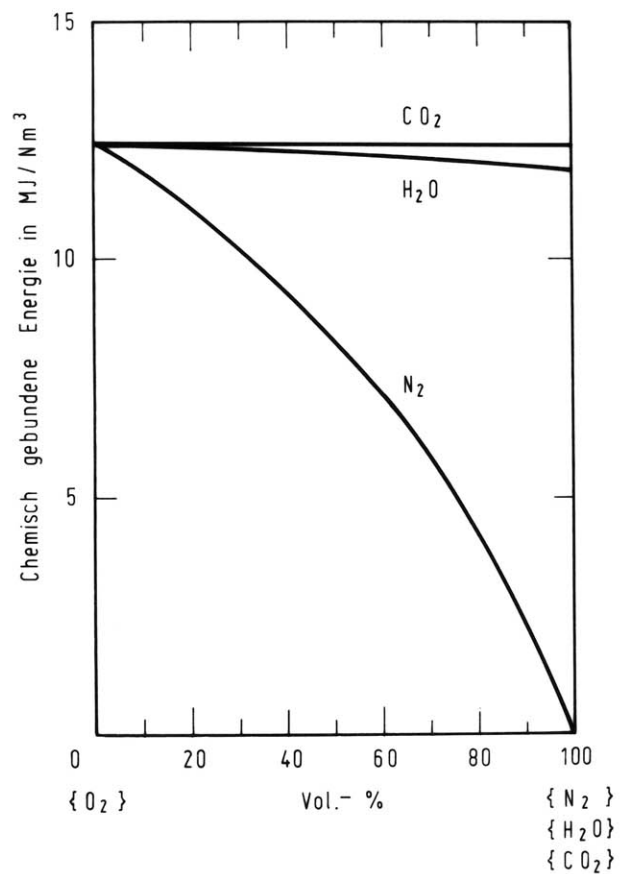
Menge und fuhbare Wärme des Abgases



Wärmeeffekte beim Frischen mit Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid.

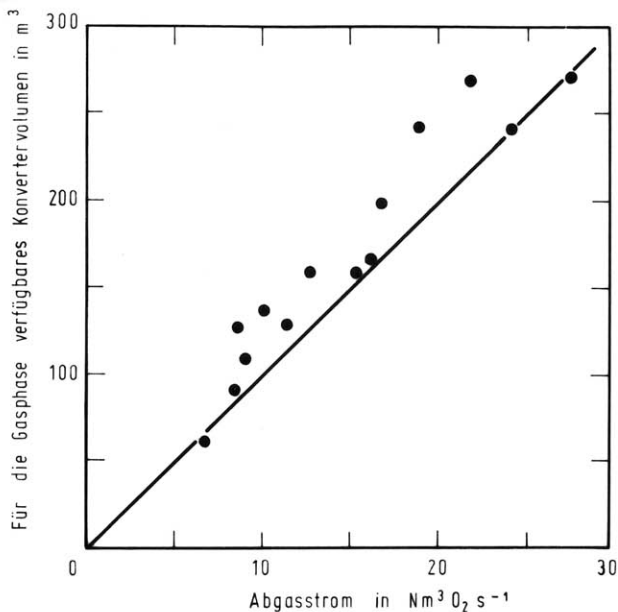
Bezug: 1 kg Kohlenstoff oxidiert zu CO bei 1600 °C

Bild 2



Chemisch gebundene Wärme im Abgas

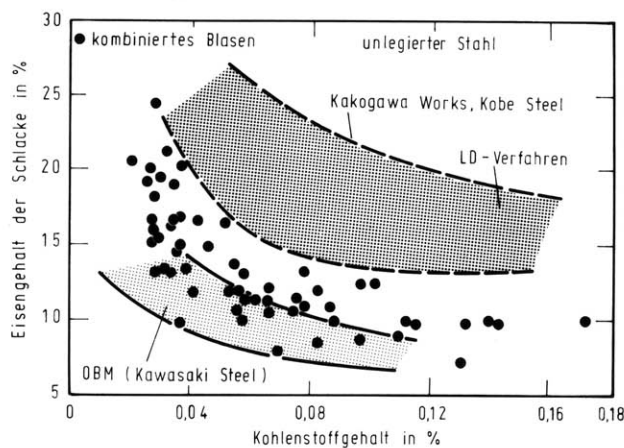
Bild 4



### Verweildauer des Abgases im LD-Konverter

(Auswertung von Betriebsdaten durch P. Kreyger)

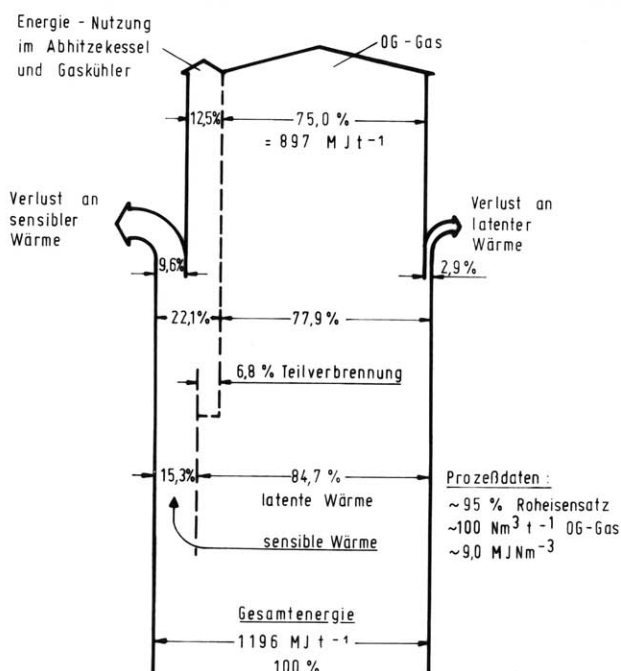
**Bild 5**



### Eisengehalte der Schlacke beim LD-, OBM- und Hybridverfahren (Ar durch den Boden)

(nach Kitamura u.a.)

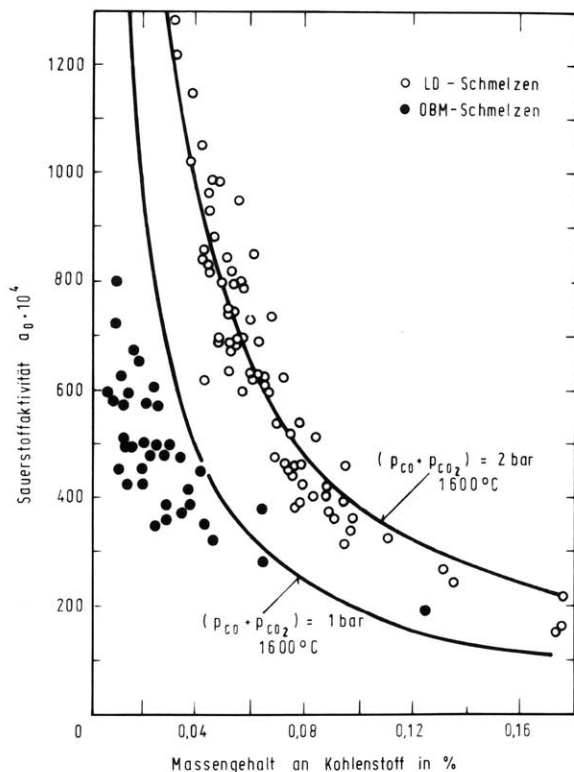
**Bild 7**



### Wärmebilanz für das Konverter-Abgas OG-System, Oita-Works, Japan

(nach Nippon Steel News, März 1981)

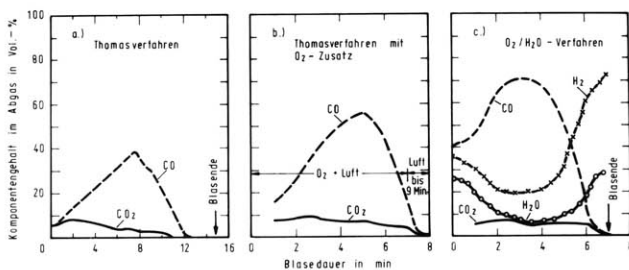
**Bild 9**



### Ergebnisse elektrochemischer Sauerstoffmessungen in LD- und OBM-Schmelzen

(nach Nilles, Dauby u. Claes)

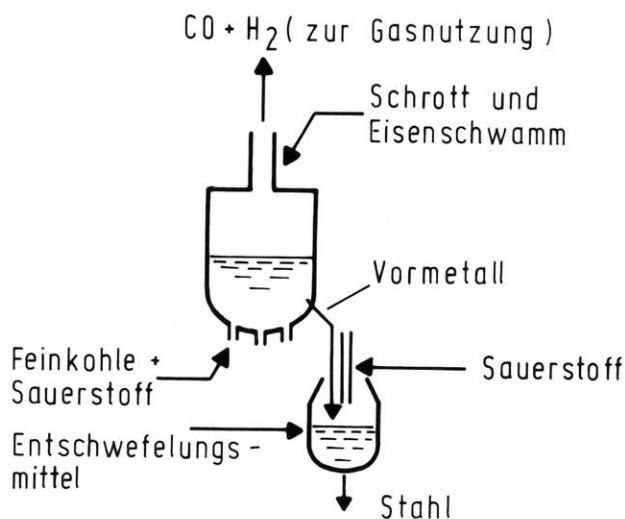
**Bild 6**



### Zusammensetzung des Konverterabgases beim Thomasverfahren und dessen Weiterentwicklungen

(nach Kosmider, Neuhaus u. Kratzstein)

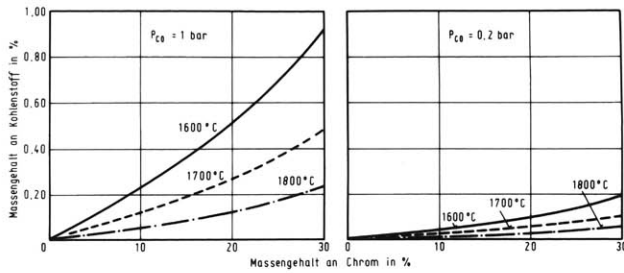
**Bild 8**



### Krupp - Ein schmelzverfahren

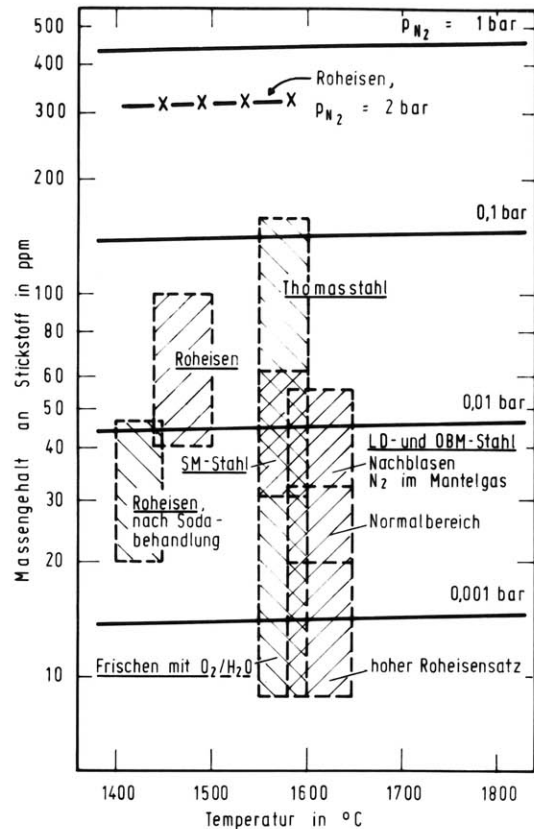
(nach Hartwig u.a.)

**Bild 10**



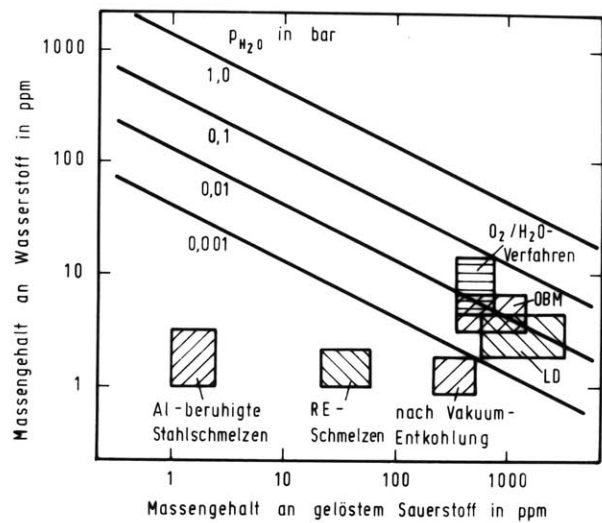
**Bild 11**

$[C]/[Cr]/\{CO\}/\{Cr_2O_3\}$  - Gleichgewichte nach Richardson und Dennis



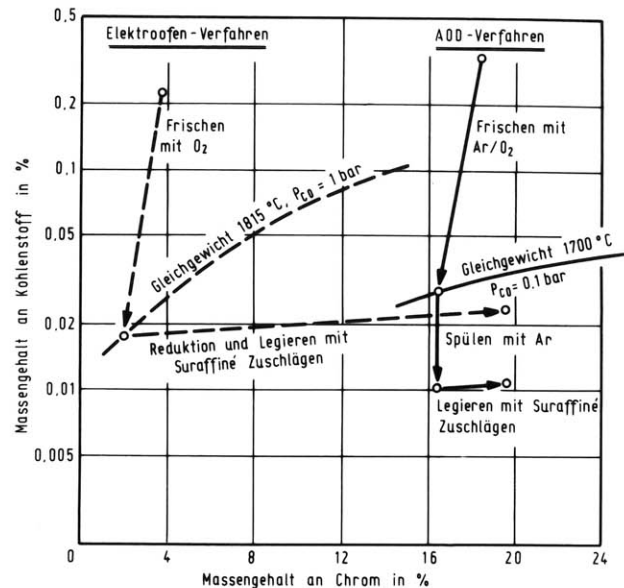
Stickstoffgehalte in Roheisen und in Stahlschmelzen zum Zeitpunkt Blasende

**Bild 13**



$\{H_2O\}/[H]/[O]$  - Gleichgewichte bei 1600°C

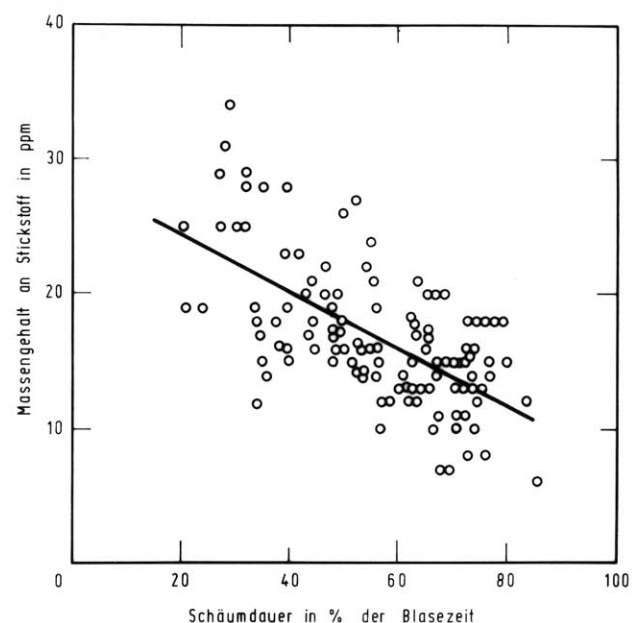
**Bild 15**



Produktion von Cr-haltigen Stählen; Vergleich der Verfahren

(nach Krivsky mit Ergänzungen)

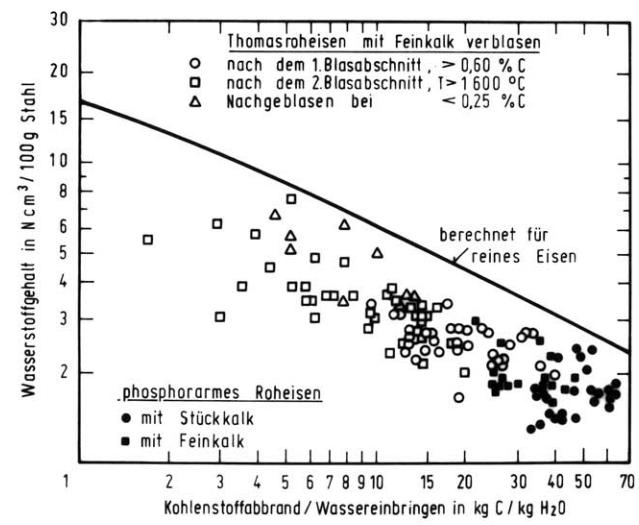
**Bild 12**



Einfluß der Schlacken-Schäumdauer beim LD-Verfahren auf die Stickstoffgehalte zu Blasende

( nach vom Ende u. Liestmann )

**Bild 14**



Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes der Vorproben vom Verhältnis Kohlenstoffabbau / Wassereinbringen

( nach vom Ende u. Liestmann )

**Bild 16**